

## Préparation, structure et étude spectroscopique (IR et UV-vis) du diaqua-tris(pentane-2,4-dionato-O,O')Ce(III)monohydraté

Liviu Filotti<sup>1\*</sup>, Guy Bugli<sup>2</sup>, Alain Ensuque<sup>1</sup>, François Bozon-Verduraz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de chimie des matériaux divisés et catalyse,  
Université Paris 7-Denis-Diderot, 2, place Jussieu, 75251 Paris cedex 05;

<sup>2</sup> Laboratoire de réactivité de surface, URA 1106-CNRS,  
Université Paris 6-Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France

(Reçu le 20 mars 1996; accepté le 4 octobre 1996)

**Summary — Preparation, structure and spectroscopic study (IR and UV-vis) of diaqua-tris(2,4-pentanedionato-O,O')Ce(III)monohydrate.** The chelate  $[Ce(acac)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O$  (Hacac = 2,4-pentanedione) was prepared from a Ce(IV) salt. The X-ray diffraction pattern reveals that the Ce(III) complex is isomorphous with the analogous chelates of Eu(III) and Y(III) (space group  $P2_1/n$ ). In the crystal, the cation is eight-coordinated by six oxygen atoms of the acetylacetonate ligands and two oxygen atoms of water molecules. The idealized coordination polyhedron is a square antiprism. The IR spectrum shows the typical vibrations of a trihydrated tris(acetylacetonato)lanthanide(III). The UV-vis spectrum (diffuse reflectance) of the crystalline Ce(III) chelate shows three types of electron transitions: intraligand of the acetylacetonate anion (at 288 and 294 nm),  $4f \rightarrow 5d$  of Ce(III) and charge transfer Ce(III)  $\rightarrow$  ligand acac (333 and 380 nm). The UV-visible spectra of the chelate in  $CH_3OH$  or  $CH_3CN$  show the alteration of the coordination sphere in solution. The spectra are compared with those of the Ce(IV) chelates with the same ligand, tetrakis(2,4-pentanedionato-O,O')Ce(IV),  $\alpha$  and  $\beta$  modifications.

tris(acetylacetonato)Ce(III)trihydrate / tetrakis(acetylacetonato)Ce(IV) / X-ray diffraction / IR spectrum / UV-visible spectrum

**Résumé — Le chélate  $[Ce(acac)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O$  (Hacac = pentane-2,4-dione) a été préparé à partir d'un sel de Ce(IV). Le diagramme de diffraction X montre que le complexe de Ce(III) est isotype (groupe spatial  $P2_1/n$ ) des chélates analogues de Eu(III) et de Y(III) ce qui permet de proposer une structure. Dans le cristal, le cation est octacoordonné par les oxygènes des ligands acétylacétonato et les oxygènes de deux molécules d'eau. Le polyèdre de coordination est un antiprisme carré. Le spectre IR présente les vibrations caractéristiques des tris(acétylacétonato)lanthanides(III) trihydratés,  $[Ln(acac)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O$ . Le spectre UV-vis (réflexion diffuse) du chélate solide présente les transitions électroniques suivantes: intraligand de l'anion acétylacétonate (288 et 294 nm),  $4f \rightarrow 5d$  du Ce(III) et transfert de charge Ce(III)  $\rightarrow$  ligand acac (333 et 380 nm). Les spectres UV-visible du chélate dans  $CH_3OH$  ou  $CH_3CN$  montrent l'altération de l'édifice de coordination en solution. Les spectres (IR et UV-vis) sont comparés aux spectres du tetrakis(pentane-2,4-dionato-O,O')Ce(IV) sous ses formes  $\alpha$  et  $\beta$ .**

tris(acétylacétonato)Ce(III)trihydrate / tetrakis(acétylacétonato)Ce(IV) / diffraction RX / spectre IR / spectre UV-visible

### Introduction

Les chélates du cérium(III) avec l'acétylacétone (Hacac) ont trouvé des applications dans divers domaines: la préparation des couches de  $Ce_2O_3$  pour les matrices d'affichage à cristaux liquides [1a], ou des films de  $CeO_2$  absorbant en UV [1b-d]; l'obtention de nanoparticules de  $CeO_2$  [2a] ou d'oxydes mixtes contenant  $CeO_2$  [2b-d], utilisées en catalyse hétérogène; la fabrication d'alcools légers à partir du gaz de synthèse [2e], où ils font partie du système catalytique à base de  $Ru_3(CO)_{12}$ ; comme additif antipollution dans les combustibles liquides [2f]; composant de catalyseurs utilisés dans l'élaboration de polymères [3a-e]; et comme

additif améliorant la stabilité thermique des lubrifiants siliconés [3f-h].

Biltz (1904) [4] et Stites et al (1948) [5] sont les seuls auteurs décrivant sans ambiguïté l'acétylacétonate de Ce(III) trihydraté, composé cristallin jaune, mais ils ne le caractérisent que par l'analyse élémentaire et le point de fusion (respectivement 418 et 419-420 K). Plusieurs autres auteurs [6, 7] ont mentionné l'existence d'un produit amorphe, de composition incertaine, appelé parfois « tris(pentane-2,4-dionato)Ce(III) brut, hydraté ». Richardson et al [6a], sur la base du spectre IR, proposent pour le composé issu de la recristallisation de ce produit « brut, hydraté » la formule  $Ce(acac)_2(OAc) \cdot H_2O$  (OAc = acétato). Dismukes et al [8a], Kerim et al [8b] ou Domrachev et Ippoli-

\* Correspondance et tirés à part. E-mail: bozonver@ccr.jussieu.fr

tova [8c] présentent le spectre IR ou discutent de l'attribution des vibrations  $\nu(\text{Ce-O})$ ,  $\nu(\text{C-O})$  et  $\nu(\text{C-C})$  mais toujours pour un complexe de Ce(III) de composition incertaine, soit de formule supposée  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (analyse élémentaire éloignée même de cette formule) ou  $\text{Ce}(\text{acac})_3$ , soit encore dénommé « acétylacétonato Ce(III) » sans plus de précision (en particulier sur l'hydratation). Le spectre UV-vis de réflexion diffuse d'un produit « acétylacétonato Ce(III) », probablement anhydre, a été présenté par Tandon et Govil [8d] qui ont tenté d'attribuer les transitions intraligand.

Les complexes de Ce(III) avec les  $\beta$ -dicétones apparaissent insaturés du point de vue de la coordination du métal (coordination préférée 8), d'où la tendance pour le Ce(III) à compléter sa sphère de coordination avec les divers ligands présents dans le milieu, ou à passer à l'état supérieur d'oxydation (+4) en présence de l'oxygène atmosphérique [9, 10]. Pour la même raison, ces complexes peuvent facilement former des produits d'addition bien définis avec des bases de Lewis [10a, 11].

Nous avons préparé le complexe diaqua-tris(pentane-2,4-dionato-*O,O'*)Ce(III) monohydraté,  $[\text{Ce}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (pour simplification appelé dans la suite tris(acétylacétonato)Ce(III) trihydraté,  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) par la réaction en milieu aqueux d'un sel de Ce(IV) avec l'acétylacétone. Le chélate est caractérisé par plusieurs techniques telles que la diffraction de rayons X, la spectroscopie IR, les spectroscopies UV-vis (de transmission ou de réflexion diffuse), et les paramètres mesurés ont été comparés à ceux des chélates de Ce(IV), tetrakis(pentane-2,4-dionato-*O,O'*)Ce(IV),  $\text{Ce}(\text{acac})_4$ , formes  $\alpha$  et  $\beta$ .

## Résultats et discussion

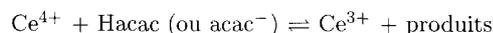
### Difficultés concernant la préparation

- À partir de Ce(IV)

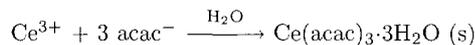
Les espèces présentes dans une solution aqueuse de Ce(IV) sont nombreuses. Ainsi, aux pH fortement acides (pH < 1), il existe  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$  [12a], acide fort qui, aux pH supérieurs, s'hydrolyse avec formation de  $[\text{Ce}(\text{OH})_n]^{4-n}$ . Ceux-ci génèrent des espèces polynucléaires telles que  $[\text{Ce-O-Ce}]^{6+}$  [12b, 13],  $[\text{Ce-O-Ce}(\text{OH})]^{5+}$  [13c] ou  $[\text{Ce}_2(\text{OH})_n]^{8-n}$ ,  $n = 2, 3, 4$  [12c], jusqu'à la formation de l'hydroxyde de Ce(IV),  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , précipité blanc-jaunâtre observé pour les pH compris entre 2 et 7 lors de la préparation du chélate (voir *Partie expérimentale*). En présence de l'anion sulfate, il existe en solution des espèces  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_n]^{4-2n}$ ,  $n = 1-3$  [12b, 13d], qui engendrent par hydrolyse des complexes mononucléaires tels que  $[\text{Ce}(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{p-h}(\text{SO}_4)_q]^{4-h-2q}$  ou  $[\text{Ce}(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{p-h}(\text{SO}_4)_t(\text{HSO}_4)_l]^{-(h+t)}$ , et des espèces dinucléaires anioniques comme par exemple  $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_4]^{2-}$  contenant des ligands pont hydroxo et  $\text{SO}_4^{2-}$  bidentés et, à pH neutre, des particules colloïdales comprenant 50 à 70 motifs élémentaires  $[\text{Ce}(\text{OH})_2]^{2+}$  [13d].

Par conséquent, la composition de la solution initiale de Ce(IV) est complexe, surtout pour pH > 1, difficile à connaître avec exactitude, et dépendante de la concentration, du pH et de la nature des anions présents.

La formation de  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  implique la réduction du cérium(IV) :

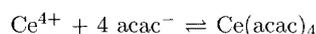


suivie par la réaction de complexation donnant naissance au chélate trihydraté insoluble :



La présence d'acétylacétone ajoute encore à la complexité du système. Par suite de réactions secondaires d'oxydation par Ce(IV), l'acétylacétone peut générer des composés organiques oxygénés, ligands potentiels pour Ce(III) ou Ce(IV) (voir par exemple les références [14-16]).

Une réaction secondaire conduit également à la formation de  $\text{Ce}(\text{acac})_4$  :



ce qui provoque la coloration rouge foncé observée à pH  $\cong$  5.

- À partir de Ce(III)

Nous avons également essayé de préparer le chélate  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à partir d'un sel de Ce(III),  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , comme Biltz [4] ou Stites et al [5] l'ont fait, apparemment avec succès comme nous l'avons précisé plus haut. Ainsi, nous avons fait varier le pH initial, le rapport Hacac/sel de Ce(III), la température de réaction (291 ou 275 K), la vitesse et l'ordre d'ajout des réactifs ( $\text{NH}_3$ , HCl ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et leurs concentrations. Tous ces essais ont pourtant donné des précipités amorphes, jaunes, similaires aux produits bruts, « tris-(acétylacétonato)Ce(III) hydratés » obtenus dans les travaux cités précédemment [6a, 7c,d, 8a]. Ces produits ont des intervalles de fusion compris entre 353 et 408 K (après séchage à l'étuve à 323-333 K) et des spectres IR et de diffraction X différents de ceux du chélate trihydraté. En outre, la recristallisation des acétylacétonato Ce(III) « bruts, hydratés » dans l'éthanol à 60 % en présence de Hacac, comme Pope et al [6c] l'ont fait pour certains  $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ne s'est pas avérée applicable dans le cas du cérium (produits recristallisés analysés à l'aide des spectres IR et de la diffraction X).

### Diagramme de diffraction X et structure

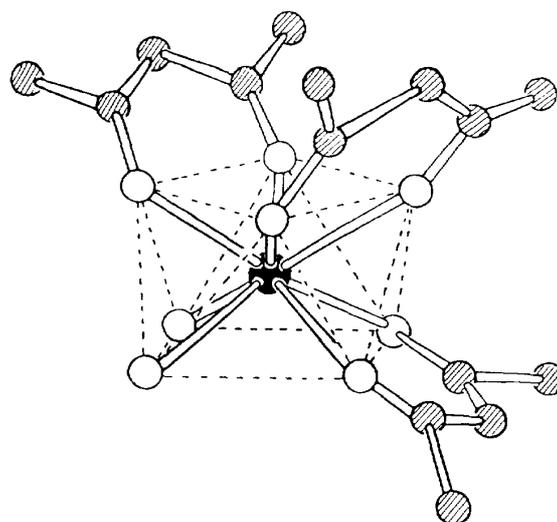
La similitude entre le diagramme de raies de diffraction X de  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (tableau I) et les diagrammes calculés de  $\text{Y}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [18] et de  $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [19a] montre que le chélate de cérium est isotype des chélates d'yttrium et d'euporium. Les structures cristallines de ces deux complexes ont été résolues dans les références mentionnées : système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/n - C_{2h}^5$  (No 14). En partant de cette hypothèse, les raies de diffraction ont été indexées et les paramètres de la maille élémentaire de  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  affinés avec les 39 premières raies les plus intenses. En effet, les raies ultérieures se recouvrent et leur indexation devient plus incertaine.

**Tableau I.** Diagramme de diffraction X de Ce(acac)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.

No	h	k	l	d <sub>obs</sub> (Å)	(1/I <sub>max</sub> ) <sub>obs</sub>	d <sub>calc</sub> (Å)
1	0	2	0	11,11	100	11,09
	0	1	1	7,774	5,0	7,759
	1	0	-1	7,288	1,5	7,285
	0	2	1	6,643	1,0	6,636
	1	0	1	6,161	1,3	6,160
6	1	2	-1	6,092	1,3	6,089
	0	4	0	5,544	1,5	5,546
	1	2	1	5,393	1,2	5,385
	1	3	-1	5,192	0,5	5,189
	1	4	0	4,975	2,0	4,967
11	2	1	-1	4,918	1,0	4,927
	0	4	1	4,609	1,3	4,608
	1	4	-1	4,413	0,3	4,413
	2	1	1	4,218	0,6	4,218
	2	3	-1	4,167	0,7	4,172
16	1	4	1	4,119	0,8	4,122
	1	1	-2	4,048	1,4	4,054
	0	5	1	3,913	2,3	3,911
	1	5	-1	3,788	1,9	3,789
	0	6	0	3,696	3,8	3,697
21	1	1	2	3,628	2,0	3,630
	3	1	-1	3,591	1,3	3,591
	1	6	0	3,508	4,5	3,510
	0	6	1	3,376	1,5	3,376
	2	5	-1	3,331	0,6	3,334
26	3	3	-1	3,264	0,3	3,265
	3	0	1	3,194	0,3	3,194
	2	0	2	3,077	0,7	3,080
	3	1	-2	3,020	0,7	3,015
	0	7	1	2,959	0,3	2,960
31	1	7	-1	2,904	0,6	2,906
	2	5	-2	2,816	1,0	2,815
	3	5	-1	2,812	1,3	2,814
	4	1	-1	2,772	1,0	2,774
	0	1	3	2,735	1,1	2,740
36	1	8	0	2,689	3,0	2,691
	3	6	0	2,625	0,9	2,623
	1	0	3	2,582	0,6	2,578
	0	7	2	2,520	0,5	2,517
	1	7	-2	2,513	1,3	2,513
41	4	2	-2	2,465	0,4	2,464
	3	7	-1	2,389	1,0	2,390
	0	9	1	2,363	0,7	2,362

Les résultats ainsi obtenus sont les suivants :  $a = 11,337(5)$  Å;  $b = 22,184(6)$  Å;  $c = 8,410(4)$  Å;  $\beta = 100,00(4)^\circ$ ;  $V = 2083,1$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho_x = 1,567$  g·cm<sup>-3</sup>; SS/FOM :  $F_{30} = 25(0,014, 86)$ .

Le cation est octacoordonné et le polyèdre idéalisé de coordination est un antiprisme carré (symétrie  $D_{4d}$ ). Une des faces carrées de l'antiprisme est constituée par deux paires d'atomes d'oxygène de deux groupes acétylacétonates, et l'autre face par la paire d'atomes d'oxygène du troisième groupe acétylacétonate et les oxygènes de deux molécules d'eau (fig 1). L'antiprisme de coordination est déformé vers un prisme trigonal bicoiffé (symétrie  $C_{2v}$ ), la déformation étant attribuée à l'existence des deux ligands différents et aux contraintes



**Fig 1.** Schéma du polyèdre idéalisé de coordination du cation dans les Ln(acac)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O isotypes (voir le texte; ● : Ln<sup>3+</sup>, ○ : O, ○ : C).

induites par la coordination avec des ligands acétylacétonates bidentés [19].

Le cristal est composé d'entités [Ln(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] liées entre elles par une chaîne de liaisons hydrogènes par l'intermédiaire de la troisième molécule d'eau (non coordonnée, de réseau).

D'après les résultats présentés sommairement dans la référence [19b], les chélates de Gd(III), Er(III), Ho(III) et Tb(III) semblent appartenir aussi à notre série de tris(pentane-2,4-dionates) trihydratés isotypes.

Étant donné la variation des rayons ioniques pour les ions Ln<sup>3+</sup> : Ho<sup>3+</sup> ≈ Y<sup>3+</sup> < Eu<sup>3+</sup> < Ce<sup>3+</sup> [12], les distances moyennes Ln-O(acac) ou Ln-O(H<sub>2</sub>O) varient comme attendu dans le même ordre : Ho ≤ Y < Eu, mais les volumes des mailles élémentaires des chélates suivent un ordre différent : Y < Ce < Eu ≪ Ho. Il semble donc que l'empilement dans le cristal du chélate de Ce(III), qui résulte d'une coordination principalement ionique du cation, est défavorisé géométriquement. On peut penser que c'est une des raisons de la difficulté rencontrée dans la préparation de Ce(acac)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O cristallin, ou de l'instabilité (décomposition en 30 min à l'air) observée pour Ho(acac)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O [19b].

#### Spectres IR

Les spectres IR de Ce(acac)<sub>4</sub>, formes  $\alpha$  et  $\beta$  ou en solution, ont déjà été présentés partiellement par d'autres auteurs [21, 22a et 22b respectivement]. Nous avons réexaminé les spectres d'échantillons de Ce(acac)<sub>4</sub> préparés au laboratoire aux fins de comparaison avec le chélate Ce(acac)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (tableau II et fig 2). Les discussions antérieures du spectre IR de l'acétylacétonate de Ce(III) concernent des produits mal définis [8] ou sont limitées aux vibrations de valence  $\nu(\text{Ce-O})$  (admise à 526 cm<sup>-1</sup> [8a]) ou  $\nu(\text{C-O})$  (à 1 595 cm<sup>-1</sup> [8c]).

Pour les attributions des bandes IR du Ce(acac)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O et des chélates de Ce(IV) présentées dans le tableau II,

**Tableau II.** Bandes IR des chélates  $Ce(acac)_3 \cdot 3H_2O$  et  $\alpha$ -,  $\beta$ - $Ce(acac)_4$  et leur attribution ( $\tilde{\nu}$  en  $cm^{-1}$ ).

No	$Ce(acac)_3 \cdot 3H_2O$	$Ce(acac)_4$		Attributions
		Forme $\alpha$	Forme $\beta$	
1	3555 e			
2	3370 i,l			$\nu(O-H)$
3	3280 i,l			
4	3076 tf	3082 tf	3076 tf	$\nu_{as}(C-\gamma-H)$
5	3002 f	2991 tf	2990 f	} $\nu(C-H)$
6	2987 e	2961 f	2964 tf	
7	2922 f	2918 f	2920 f	
8	2851 e	2842 e	2852 tf	$\nu_s(C-\gamma-H)$
9	1675 f			$\delta(H-O-H)$
10	1603 ti	1577 i	1580 ti	} $\nu_{as}(C=O) + \nu(C=C)$
11	1585 e	-	-	
12	1557 e	-	1539 e	
13	1520 ti	1522 ti	1521 ti	} $\nu(C=C) + \nu(C=O) + 2\pi(C-H)$
14	1517 e	-	-	
15	1450 ti	1441 e	1442 e	$\delta_D(CH_3)$
16	-	1423 e	1419 e	$\delta(CH_3)$
17	1391 ti	1387 ti	1390 ti	} $\nu_s(C=O) + \delta(C-H)$
18	-	1373 e	-	
19	1357 ti	1365 e	1366 i	} $\nu(C=C) + \delta_s(CH_3)$
20	-	-	1353 ti	
21	1269 m	1266 i	1265 i	$\nu(C=C) + \nu(C-CH_3) + \nu(C=O)$ (de squelette)
22	1258 i	-	-	$\nu(C=C) + \nu(C-CH_3)$
23	1194 f	1196 f	-	$\delta(C-H)$
24	-	1188 f	1187 f	} $\nu(C-CH_3) + \delta(C-H)$
25	-	1172 e	1171 e	
26	1130 e	-	-	$\delta(C-H)$
27	1019 i	1019 i	1019 i	} $\rho(CH_3)$
28	-	1009 e	-	
29	941 w	944 f	945 f	$\nu(C-CH_3)$
30	920 s	924 i	924 i	$\nu(C=C) + \nu(C-CH_3) + \nu(C=O)$ (de squelette)
31	-	804 tf	-	$\pi(C-H)$ ou vibration de squelette
32	-	790 f	-	} $\pi(C-H)$
33	782 f	777 f	776 f	
34	765 m	762 f	761 f	
35	755 m	-	-	
36	695 e,l	-	-	$\rho_r(H_2O)$
37	656 m	656 m	654 i	$\delta(C-CH_3) + \text{cycle}$
38	-	650 e	-	$\pi(CH_3 \text{ C CO})$
39	620 e,l	-	-	$\rho_w(H_2O)$
40	565 f	562 tf	559 tf	$\pi(\text{cycle})$
41	530 m	524 m	525 m	[cycle ou $\pi(C-CH_3)$ ] + $\nu(Ce-O)$
42	408 m	404 e		} Déf du cycle + $\nu(Ce-O)$
43	391 m	398 i		
44	340 e,l	-	(Non obtenu)	$\rho(H_2O)$ « librationnel »
45	-	251 i		$\nu(Ce^{IV}-O)$
46	239 m	239 i		def du cycle ou $\delta(C-CH_3)$
47	222 m	-		$\nu(Ce^{III}-O)$

Légende : *modes de vibration* :  $\nu$  - de valence,  $\delta$  - déformation dans le plan, dont  $\rho$  - rotation (balancement),  $\pi$  - déformation hors du plan, cycle - déformation du cycle, (a)s - (a)symétrique, D - dégénérée; *intensités* : f - faible, m - moyenne, i - intense, t - très, e - épaulement, l - large. Le mode de vibration considéré prédominant pour une bande est écrit le premier.

nous avons également utilisé : (i) l'analogie avec les spectres IR des autres  $Ln(acac)_3 \cdot nH_2O$ ,  $n = 0-3$ , [6a-b, 24]; (ii) les spectres IR que nous avons obtenus pour deux autres composés de Ce(III) avec des ligands oxygénés plus simples, comme l'acétate,  $Ce(OAc)_3 \cdot 1,5H_2O$ , et l'oxalate,  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  (présentés aussi, en partie, dans les références [25, 26]); (iii) enfin, l'article de Thornton [27] qui recense les spectres IR des complexes céto-énolato des métaux de transition  $nd^x$  et les monographies [28, 34, 36].

Les spectres IR des chélates de Ce(III) et de Ce(IV) présentent les caractéristiques des spectres des complexes acétylacétonates dans lesquels le ligand est coordonné au cation par les deux atomes d'oxygène, les liaisons C-O étant identiques [27, 36], en accord avec la structure proposée sur la base du diagramme de diffraction X.

Entre les deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  de  $Ce(acac)_4$ , des différences sensibles existent pour les vibrations de déformation C-H dans le plan  $\delta(C-H)$  ou hors du plan

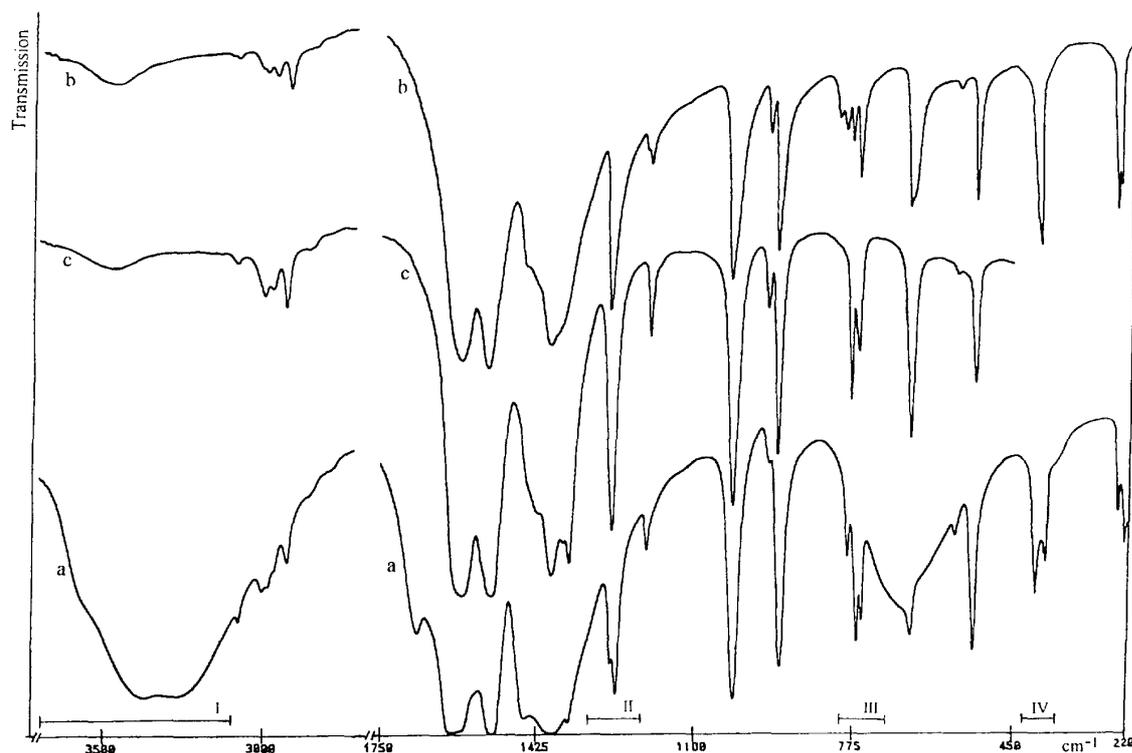


Fig 2. Spectres IR de  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (a) et de  $\text{Ce}(\text{acac})_4$ , formes  $\alpha$  (b) et  $\beta$  (c).

$\pi(\text{C-H})$ , ou pour celles impliquant la totalité du cycle ligand-métal. Ces différences sont déterminées par les orientations des ligands ou l'empilement qui diffèrent dans la maille cristalline.

Le spectre IR de  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ressemblant aux spectres des chélates de  $\text{Ce}(\text{IV})$  et les attributions des bandes étant présentées dans le tableau II, nous allons seulement considérer les bandes particulières au trihydrate.

Le nombre et les intensités relatives des bandes des spectres IR des  $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  dépendent de  $n$  dans les zones marquées de I à IV (voir fig 2). Pour ces zones, la comparaison du spectre du chélate de  $\text{Ce}(\text{III})$  préparé avec les spectres des  $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 0-3$ , synthétisés par Richardson et al [6a] nous a permis de vérifier qu'il s'agit bien d'un tris(acétylacéto-nate) trihydraté.

On remarque (tableau II) un écart important, de 20 à 25  $\text{cm}^{-1}$ , pour la vibration de valence C-O entre le chélate de  $\text{Ce}(\text{III})$  et ceux de  $\text{Ce}(\text{IV})$ . Il peut être expliqué par une liaison  $\text{Ce}(\text{IV})-\text{O}$  plus forte, donc une liaison C-O plus faible, que dans le chélate de  $\text{Ce}(\text{III})$ . Ainsi, dans l'intervalle 450-220  $\text{cm}^{-1}$ , la vibration de valence  $\nu(\text{Ce}-\text{O})$  la plus pure pour  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est attribuée à la bande à 222  $\text{cm}^{-1}$  contre 251  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{Ce}(\text{acac})_4$ .

Le spectre du chélate de  $\text{Ce}(\text{III})$  dans cette zone ne permet pas de faire la distinction entre les vibrations  $\nu(\text{Ce}-\text{O})(\text{acac})$  et  $\nu(\text{Ce}-\text{O})(\text{H}_2\text{O})$ , très probablement parce qu'elles sont très proches ou parce que la dernière est située en-dessous de 220  $\text{cm}^{-1}$ .

La largeur des bandes à 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  ou des épaulements à 695 et 620  $\text{cm}^{-1}$  ou à 340  $\text{cm}^{-1}$ , attribués aux modes de vibration de l'eau, attestent de la présence de molécules d'eau impliquées dans des liaisons hydrogènes. En effet, les structures cristallines de  $\text{Y}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , isotopes de chélate de  $\text{Ce}(\text{III})$ , comportent un système de liaisons hydrogènes formé par les deux molécules d'eau coordonnées au cation et celle du réseau, extérieure à la sphère de coordination [18, 19].

Dans la zone des vibrations de valence  $\nu(\text{O}-\text{H})$ , la fréquence la plus haute, à 3555  $\text{cm}^{-1}$ , correspond d'après [36] à l'eau de réseau.

La vibration de déformation  $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$  se manifeste dans  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sous la forme d'une seule bande à 1675  $\text{cm}^{-1}$ . La comparaison avec les résultats obtenus avec des composés homologues de  $\text{Eu}$  [24a-b], de  $\text{Nd}$  et de  $\text{Yb}$  [6a-b] montre qu'une fréquence  $\delta(\text{HOH})$  aussi élevée est due à la molécule d'eau non coordonnée au cation.

Les deux épaulements larges, à 700-660 et 620-610  $\text{cm}^{-1}$ , correspondent aux vibrations de déformation hors-du-plan des molécules d'eau participant à des liaisons hydrogènes, ou plus précisément  $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$  et  $\rho_w(\text{H}_2\text{O})$  [29] de l'eau coordonnée. Le large épaulement à  $\approx 340$   $\text{cm}^{-1}$  (en fait une bande large à  $\nu_{\text{max}} \approx 370$   $\text{cm}^{-1}$ , couverte en partie par les deux autres bandes intenses à 408 et 391  $\text{cm}^{-1}$ , fig 2) est dû au mode de vibration appelé librationnel [29, 36] de la molécule d'eau non coordonnée.

La transition  $f-f$  du  $\text{Ce}(\text{III})$  se présente sous la forme d'une bande très faible dans la zone 2500-2100  $\text{cm}^{-1}$

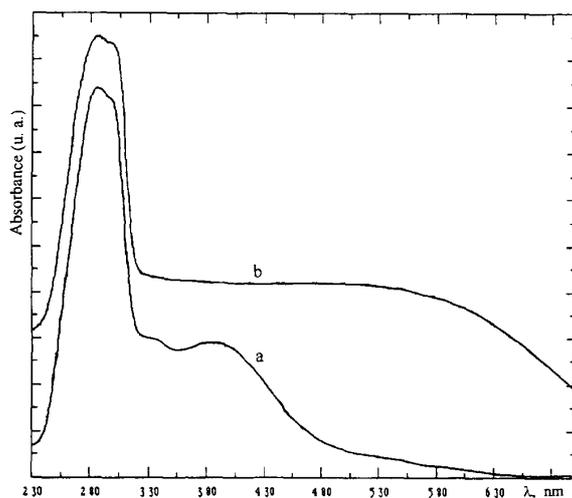
**Tableau III.** Transitions électroniques observées dans les spectres (réflexion diffuse) de  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Ce}(\text{acac})_4$ , formes  $\alpha$  ou  $\beta$ .

Chélate	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Attributions
$\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	287	Intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$ ( $\pi_3 \rightarrow \pi_4$ )
	294	
	333	$4f \rightarrow 5d$ Ce(III)
	380 (large, 360–420)	$4f \rightarrow 5d$ Ce(III) et transfert de charge $\text{Ce}(\text{III})(4f^1) \rightarrow \text{ligand}(\pi_4 \text{ acac})$
$\text{Ce}(\text{acac})_4$ , $\alpha$ ou $\beta$	285	Intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$ ( $\pi_3 \rightarrow \pi_4$ )
	293	
	350–600 (large)	Transfert de charge ligand ( $\pi_3 \text{ acac}$ ) $\rightarrow$ $\text{Ce}(\text{IV})(4f^0)$

[30] (non présentée dans la fig 2). Elle est difficilement observable dans le spectre du  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à cause de sa très faible intensité,  $\varepsilon \cong 0,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , d'après [30c]. En effet, la transition  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  est interdite pour le cation libre par la règle de sélection de Laporte ou pour le cation placé dans une symétrie avec centre d'inversion [31a]. D'après les résultats de diffraction X, le polyèdre de coordination du Ce(III) dans le chélate, antiprisme carré ( $D_{4d}$ ) déformé vers un prisme trigonal bicoiffé ( $C_{2v}$ ), ne possède pas de centre d'inversion. L'observation de cette transition est également rendue difficile par la faible teneur en Ce(III) (0,22 % dans la pastille IR) imposée par l'obtention d'un spectre IR correct, mais aussi par l'existence de bandes parasites d'origine vibrationnelle (combinaisons et harmoniques) dans cette zone. Ces bandes, de faible intensité, apparaissent également dans les spectres des  $\text{Ce}(\text{acac})_4$ , aux mêmes fréquences, ce qui atteste leur origine vibrationnelle.

#### Spectres en UV-visible

Dans les spectres de réflexion diffuse (fig 3 et tableau III), la bande à 287 nm avec épaulement à 294 nm est identique pour les chélates de Ce(III) et de Ce(IV).



**Fig 3.** Spectres UV-vis (réflexion diffuse) de : a)  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; b)  $\text{Ce}(\text{acac})_4$  (mélange mécanique à 18 % en masse dans l'alumine).

Elle correspond à une transition électronique intraligand  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\pi$ -HOMO  $\rightarrow$   $\pi$ -LUMO) ou, plus exactement,  $\pi_3 \rightarrow \pi_4$ , d'après le schéma de Barnum [32a]. Sa longueur d'onde,  $\lambda_{\text{max}} = 287 \text{ nm}$ , est caractéristique des acétylacétonates ioniques.

Son épaulement à 294 nm peut être dû à plusieurs causes :

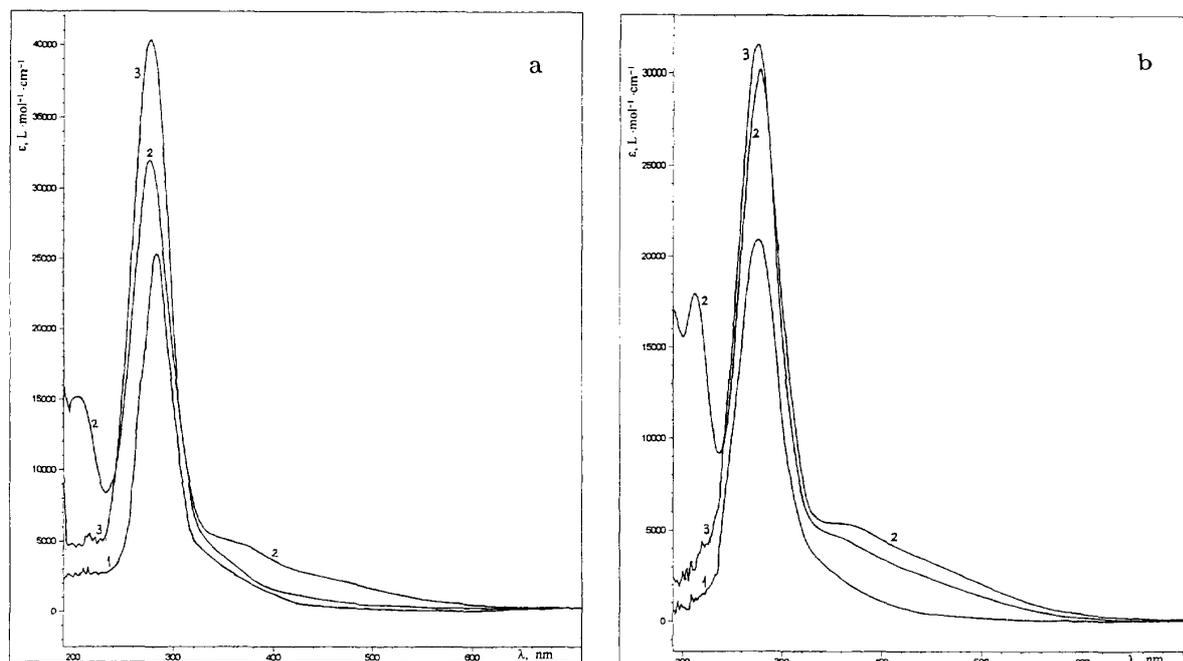
- la levée partielle de dégénérescence des niveaux  $\pi$  impliqués dans la transition, à l'état fondamental,  $\pi_3$ , et/ou excité,  $\pi_4$ , suite à l'interaction de configuration [32a], c'est-à-dire la répulsion coulombienne entre les électrons  $\pi$  de plusieurs ligands acétylacétonates coordonnés au même cation ;
- pour le chélate de Ce(III), la contribution de la transition  $4f \rightarrow 5d$  ;
- l'éclatement des niveaux  $\pi$  des ligands dans la symétrie (idéalisée)  $D_{4d}$  pour  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\beta$ - $\text{Ce}(\text{acac})_4$  ou  $D_{2d}$  pour  $\alpha$ - $\text{Ce}(\text{acac})_4$  [20, 21, 34].

La première cause (i) est la plus probable parce que d'une part les spectres UV-vis des chélates de Ce(III) et de Ce(IV) sont identiques dans cette zone et, d'autre part, le couplage entre les niveaux  $\pi$  des ligands via les orbitales  $4f$  et  $5d$  est faible pour les complexes des lanthanides [9].

Si l'effet (iii) était important, on pourrait s'attendre à des différences, dans cette zone, de la transition intraligand  $\pi_3 \rightarrow \pi_4$  pour les deux chélates de Ce(IV),  $\alpha$ - et  $\beta$ - $\text{Ce}(\text{acac})_4$ , aux symétries de coordination différentes. En réalité, les spectres des formes  $\alpha$  et  $\beta$  sont identiques pour tout le domaine UV-vis.

Le spectre de  $\text{Ce}(\text{acac})_4$  solide présente une bande large, entre 350 et 650 nm, alors que le spectre de  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a un aspect différent, avec un épaulement à 333 nm et une bande dans l'intervalle 360–420 nm ( $\lambda_{\text{max}} \cong 380 \text{ nm}$ ), plus étroite et moins intense que celle du chélate de Ce(IV). Les transitions électroniques concernées sont différentes : pour le chélate  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , transition inter-couches permise  $4f \rightarrow 5d$  ( ${}^2F \rightarrow {}^2D$ ) du Ce(III) et transfert de charge métal-ligand,  $\text{Ce}(\text{III})(4f^1) \rightarrow \pi_4(\text{acac})$ , tandis que pour les  $\text{Ce}(\text{acac})_4$ , transfert de charge ligand-métal,  $\pi_3(\text{acac}) \rightarrow \text{Ce}(\text{IV})(4f^0)$  [9].

Plusieurs facteurs contribuent à la largeur des bandes dans l'intervalle 320–600 nm. D'abord, les transitions de type transfert de charge se présentent en général sous forme de bandes larges. Ensuite, dans le cas de nos chélates, l'éclatement des niveaux  $\pi$  (le phénomène (iii) mentionné plus haut, même faible) et l'éclatement du niveau  $4f$  par le couplage spin-orbite et par le champ cristallin conduisent aussi à l'élargissement des bandes



**Fig 4.** Spectres UV-vis (transmission) : **a)** solutions dans le méthanol : Ce(acac)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O,  $C = 0,4 \cdot 10^{-3}$  (1); Ce(acac)<sub>4</sub>,  $C = 0,01$  (2) et  $0,008 \cdot 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> (3); **b)** solutions dans l'acétonitrile : Ce(acac)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O,  $C = 0,08 \cdot 10^{-3}$  (1); Ce(acac)<sub>4</sub>,  $C = 4 \cdot 10^{-3}$  (2) et  $0,04 \cdot 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> (3).

mentionnées. De plus, pour le complexe de Ce(IV), l'orbitale moléculaire impliquée dans le transfert de charge peut être de type  $\sigma$  (oxygène) aussi bien que de type  $\pi$  ( $\pi_3$  pour acac) [9]. Pour le complexe de Ce(III), le niveau excité  $5d$  ( $^2D$ ) est scindé dans le champ cristallin (les ligands céto-énolate créant des champs cristallins forts et présentant un effet nephelauxétique important) et par le couplage spin-orbite, mais le spectre de réflexion diffuse ne permet pas d'observer les transitions  $4f \rightarrow 5d$  distinctes qui en résultent. Enfin, les transitions  $4f \rightarrow 5d$  et de transfert de charge se manifestent en partie dans une zone spectrale commune, 230–400 nm [9, 31].

Pour Ce(acac)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O en solution (fig 4 et tableau IV), la première transition intraligand  $\pi \rightarrow \pi^*$  se maintient à  $\approx 290$  nm en solvant CH<sub>3</sub>OH (fig 4a), solvant polaire protique, donc à une valeur  $\lambda_{\max}$  typique pour l'anion acétylacétonate, contre 275 nm en solvant CH<sub>3</sub>CN (fig 4b). Les transitions  $4f \rightarrow 5d$  et de transfert de charge apparaissent sous la forme d'une traîne vers le rouge, entre 330 et 550 nm, de la bande intense intraligand.

En solution, le chélate de Ce(IV), Ce(acac)<sub>4</sub>, présente la première transition intraligand sous la forme d'une bande à  $\lambda_{\max} \approx 277$ –275 nm légèrement asymétrique en solvant CH<sub>3</sub>CN (fig 4b), et à  $\lambda_{\max} \approx 277$  nm en solvant CH<sub>3</sub>OH (fig 4a) (par rapport à  $\approx 290$  nm à l'état solide). La transition de transfert de charge acac  $\rightarrow$  Ce(IV) apparaît pour les solutions sous la forme d'un plateau à  $\approx 350$  nm suivi vers le bleu d'une traîne jusqu'à 600 nm. Pour les solutions concentrées de Ce(acac)<sub>4</sub>, nous avons pu observer la deuxième transition intraligand, entre

les niveaux  $\pi_3 \rightarrow \pi_5$ , à 212 nm en solvant CH<sub>3</sub>CN et à 205 nm en solvant CH<sub>3</sub>OH.

Pour Ce(acac)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O ainsi que pour Ce(acac)<sub>4</sub>, l'épaule de la première transition intraligand à  $\approx 290$  nm disparaît lors du passage en solution. Cette disparition peut s'expliquer par la diminution de l'interaction coulombienne entre les électrons  $\pi$  ( $\pi_3$ ) des ligands, suite à la présence du solvant et à la perte de la configuration rigide existant dans le cristal.

Plusieurs changements interviennent dans les spectres des solutions de Ce(acac)<sub>4</sub> lors des dilutions :

- l'extinction de la deuxième bande intraligand (ou son déplacement hypsochrome, vers des valeurs  $\lambda$  au-dessous de 200 nm, en dehors du domaine spectral accessible);
- la disparition du plateau à  $\approx 350$  nm. La transition de transfert de charge se maintient sous la forme d'une traîne vers le rouge de la bande intraligand intense.

Nous expliquons ces modifications par la destruction de la sphère de coordination du cation aux grandes dilutions et même par l'apparition de carbonyle non coordonné, car le  $\lambda_{\max}$  (voir tableau IV) devient proche du  $\lambda_{\max} \approx 275$  nm de Hacac en solution [33].

Dans le spectre de réflexion diffuse d'un acétylacétonate Ce(III), probablement anhydre, la deuxième transition intraligand a été observée à 202 nm (et la première à 280 nm) [8d].

Les spectres de Ce(acac)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O en solution ne présentent pas la deuxième transition intraligand. A cause de la faible solubilité dans les deux solvants, on se situe directement dans le domaine des faibles concentrations, où, comme pour le chélate de Ce(IV), la sphère de coordination est altérée.

**Tableau IV.** Spectres UV-vis des chélates  $Ce(acac)_3 \cdot 3H_2O$  et  $Ce(acac)_4$ , en solution dans le méthanol ou dans l'acétonitrile : entre parenthèses  $\epsilon$  ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) à  $\lambda_{max}$  ou à  $\lambda = 350$  nm.

Solvant	$Ce(acac)_3 \cdot 3H_2O$			$Ce(acac)_4$		
	$C$ ( $10^{-3} \cdot mol \cdot L^{-1}$ )	Transition intraligand $\lambda_{max}$ (nm)	$\lambda$ , nm	$C$ ( $10^{-3} \cdot mol \cdot L^{-1}$ )	Transition intraligand $\lambda_{max}$ (nm)	$\lambda$ , nm
CH <sub>3</sub> OH				10	205 (12000) 207 (32000)	330-600 (traîne) (5100)
				1	208 (10000) 277 (34100)	330-600 (traîne) (4780)
	0,4	292 (25000)	330-600 (traîne) (2000)			
	0,04	292 (28260)	330-530 (traîne) (1000)			
			0,008	Non observée	276 (40400) asym	330-600 (traîne) (3900)
CH <sub>3</sub> CN				4	212 (18800) 277 (31700)	330-600 (traîne, dont plateau à 340-360) (5600)
				1	212 (16800) 276 (33000)	330-600 (traîne, dont plateau à 340-360) (5600)
	0,08	275 (21000)	320-550 (traîne) (2750)		asym	
	0,04	275 (21400)	320-550 (traîne) (2600)	0,043	Non observée	275 (32000) 330-600 (traîne) (4800)

## Conclusions

Nous avons préparé le diaqua-tris(pentane-2,4-dionato)-Ce(III) monohydraté et nous avons pu ainsi caractériser pour la première fois un acétylacétonate de Ce(III) de formule bien définie. La méthode de préparation est délicate car le contrôle des conditions de précipitation du trihydrate est difficile.

D'après le diagramme de diffraction X, le chélate préparé,  $[Ce(acac)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O$ , est isotype des tris(pentane-2,4-dionato)trihydratés de Y(III) et de Eu(III). Le spectre IR est en accord avec la structure proposée et confirme que le chélate de Ce(III) préparé est un trihydrate dont deux molécules d'eau sont coordonnées au cérium. La comparaison avec les spectres IR des formes  $\alpha$  et  $\beta$  de  $Ce(acac)_4$  a permis, en particulier, d'étayer l'attribution de la vibration de valence  $\nu(Ce-O)$  la plus pure. Les spectres UV-vis du chélate de Ce(III), solide ou en solution, ont été comparés aux spectres du chélate de Ce(IV),  $Ce(acac)_4$ , et l'attribution des bandes observées a été discutée. Ainsi, il a été montré qu'en solution l'édifice de coordination du Ce(III) est altéré.

## Partie expérimentale

### Réactifs

Les composés de cérium de départ (99,9 %),  $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  ou  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Pro-labo) ont été utilisés tels quels, sans autre purification. L'acétylacétone (Aldrich, 99,5 %) a été redistillé avant utilisation.

### Préparations

#### • $Ce(acac)_3 \cdot 3H_2O$

Dans une solution de sulfate double de Ce(IV) et d'ammonium obtenue par dissolution de 6,32 g de sel (0,01 mol) dans 125 mL d'eau acidifiée avec  $H_2SO_4$  concentré ( $pH = 1,3$ ), on ajoute 4,2 mL d'acétylacétone (0,04 mol). La solution est ensuite neutralisée graduellement avec une solution de  $NH_3$  20 %, sous agitation énergique et mesure continue du pH. À  $pH = 2$ , on observe la formation d'un précipité blanc en suspension, d'aspect amorphe, dont la quantité augmente avec le pH. L'ajout de  $NH_3$  est poursuivi jusqu'à  $pH = 7,1$  quand la coloration rouge-foncé observée dans l'intervalle de  $pH$  4,5-5,7 disparaît et le précipité blanc amorphe devient important.

Par réacidification avec  $\sim 0,1$  mL de  $H_2SO_4$  concentré, le précipité est redissous partiellement, et à  $pH = 5,7$ , on observe l'apparition de nombreux cristaux sous forme de paillettes jaune clair brillant. Le mélange a été laissé tel quel au repos pendant la nuit. Le lendemain, de gros cristaux polyédriques jaune-citron se sont formés. Ils sont séparés par décantation de la phase aqueuse et du précipité blanc-jaunâtre amorphe, lavés à l'eau acidifiée ( $pH = 4$ ) puis, brièvement, à l'acétone, enfin séchés sur papier filtre à l'ambiante. Nous avons ainsi obtenu 2,5 g de  $Ce(acac)_3 \cdot 3H_2O$  (0,005 mol) qui se présente sous forme de cristaux polyédriques jaune-citron, ayant une température de fusion (tf) de 418 K (analyse élémentaire C, H, Ce, tr : 36,74 ; 5,52 ; 27,90 ; calc : 36,66 ; 5,54 ; 28,51).

La susceptibilité magnétique du produit, déterminée à l'aide de la loi de Curie-Weiss, est  $\chi_M = 21,49 \cdot 10^{-9} m^3 \cdot mol^{-1}$  à 293 K, ou corrigée du diamagnétisme des ligands acac, du cérium et des trois molécules d'eau,  $\chi_M^{corr} = 24,37 \cdot 10^{-9} m^3 \cdot mol^{-1}$ . Le moment magnétique effectif correspondant est  $\mu_{eff}^{corr} = 2,13$ . Sa valeur est caractéristique des composés de

Ce(III) dont l'état fondamental est représenté par le terme spectral  $^2F_{5/2}$  ( $J = L-S$ ).

Le chélate est insoluble dans le *n*-hexane, très peu soluble dans le benzène (dissolution partielle accompagnée de réactions parasites, hydrolyse et/ou polymérisation, observées aussi pour d'autres  $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [6]), faiblement et très lentement soluble dans l'eau, le méthanol, l'acétone ou l'acétonitrile.

Le chélate est stable à l'atmosphère, à la température ambiante, environ 12 mois. Après cette période, les cristaux changent d'aspect, deviennent mats, plus opaques et jaunés. Ce changement d'aspect s'accompagne de l'abaissement de la *tf*, de la modification du comportement lors de la dissolution dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  ou  $\text{CH}_3\text{CN}$  (observé en UV-vis) et de changements dans le diagramme de diffraction X (nouvelles raies, pour  $d$  (Å) = 12,34; 9,231; 8,149; 6,891 et 5,946) et le spectre IR (apparition de bandes, faibles, à 955, 671 et 471  $\text{cm}^{-1}$ , et de deux épaulements, à 1640 et 615  $\text{cm}^{-1}$ , que nous attribuons à l'apparition de ligand acétate et de chélate monohydraté,  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , d'après les spectres IR de  $\text{Ce}(\text{OAc})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  et des autres  $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 0-3$  [6a-b, 24a-b]).

• *Ce(acac)<sub>4</sub>*, formes  $\alpha$  et  $\beta$

Le chélate de Ce(IV) existe à l'état solide sous deux variétés polymorphiques, appelées  $\alpha$  et  $\beta$ . Pour les préparer, nous avons utilisé les méthodes décrites dans la bibliographie :

i) l'oxydation du tris(acétylacétonato)Ce(III) «brut hydraté» en solvant organique (hydrocarbure aromatique) [7c-d, 21];

ii) la réaction en solution aqueuse entre l'hydroxyde ou un sel de Ce(IV) et le ligand acétylacétonato [10, 17b, 22a].

La forme  $\alpha$  a été préparée par la méthode (i) avec une étape finale de recristallisation en solvant mixte toluène + *n*-hexane (C, H, Ce, tr : 44,53; 5,29; 25,80; calc : 44,77; 5,26; 26,11). La méthode a été utilisée avec quelques améliorations par rapport aux références mentionnées : barbotage d'air au reflux (en toluène, durée optimale de réaction 2 h, réfrigérant ascendant efficace), décantation (1 jour) du mélange obtenu, lavage des cristaux de chélate forme  $\alpha$  au *n*-hexane avant chaque recristallisation.

La forme  $\beta$  a été obtenue selon la méthode (ii), par la précipitation directe du chélate, peu soluble en milieu aqueux. Les cristaux de  $\beta$ - $\text{Ce}(\text{acac})_4$  ont été ensuite filtrés sur verre fritté de grande porosité, en retenant ainsi sélectivement les cristaux relativement grands de chélate, et lavés à l'eau acidifiée (pH = 4) (C, H, Ce tr : 44,15; 5,04; 26,90).

Les identités des chélates de Ce(IV) ainsi préparés ont été vérifiés par la comparaison de leurs spectres IR ou de leurs diagrammes de diffraction X avec les données présentées dans la littérature : [21, 22a, 17a] pour la forme  $\alpha$  et [21, 17b] pour la forme  $\beta$ .

### Instrumentation

Les spectres IR ont été obtenus avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$  sur un spectromètre FT-IR Perkin-Elmer 1750 entre 4000 et 450  $\text{cm}^{-1}$  ou Bruker IFS 66V jusqu'à 220  $\text{cm}^{-1}$ , en utilisant la technique de la pastille de KBr ou de CsI.

Les spectres UV-vis des produits solides ont été obtenus en réflexion diffuse avec un appareil Beckman UV 5270 (230–700 nm). Les acétylacétonates de Ce(III) ou de Ce(IV) étant fortement absorbants en UV-vis, nous avons utilisé la technique de dilution dans un matériau non absorbant afin de diminuer la composante spéculaire de la réflectivité [35] et d'obtenir des spectres exploitables. Ainsi, les chélates solides ont été dispersés dans l'alumine calcinée, en réalisant des mélanges mécaniques de teneurs de 1 à 20 % (en masse).

Les spectres UV-vis de transmission des solutions ont été obtenus dans l'intervalle 200–820 nm avec un appareil Hewlett-Packard 8452A. Les spectres des solutions méthanoliques ont été enregistrés immédiatement après leur préparation car la solution de  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est instable en présence de l'oxygène atmosphérique (après quelques heures, il y a dépôt d'un précipité jaunâtre, amorphe), tandis que  $\text{Ce}(\text{acac})_4$  est réduit par le méthanol.

Les diagrammes de diffraction X ont été obtenus avec un diffractomètre Siemens D500 équipé d'un générateur à anticathode en cuivre. Les enregistrements ont été réalisés selon le montage de Bragg-Brentano sur un domaine angulaire en  $2\theta$  de 2 à 65°. Les paramètres de maille du tris(pentane-2,4-dionato)Ce(III) trihydraté ont été affinés avec une méthode de moindres carrés [23].

La susceptibilité magnétique du chélate de Ce(III) a été déterminée par la méthode de Faraday dans l'intervalle de température 86–276 K.

CAS Registry Numbers :  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  105226-12-8;  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  15529-46-1, 68488-10-8;  $\text{Ce}(\text{acac})_3$  15653-01-7;  $\text{Ce}(\text{acac})_4$  forme  $\alpha$  65137-07-7, forme  $\beta$  65137-04-4.

### Remerciement

L. Filotti exprime sa reconnaissance envers l'ENSPM (Institut français du pétrole) pour le soutien financier durant une partie de ce travail.

### Références

- 1 a) Brevet japonais 58125014 (25/07/1983)  
b) Yamashita K, Aoki H, Taga Y, Yamazawa Y, Ito T, Nonobe Y, Brevet japonais 05319872 (3/12/1993)  
c) Tomonaga H, Hiratsuka K, Morimoto T, Mitami A, Brevets japonais 06107995 (19/04/1994) et 06107996 (19/04/1994)  
d) Fukui A, Okamoto T, Toshima K, Usuki A, Takeuchi H, Okada A, Brevet japonais 0705503 (10/01/1995)
- 2 a) Bensalem A, Bozon-Verduraz F, Delamar M, Bugli G, *Appl Catal A* (1995) 121, 81  
b) Masuda K, Kawai M, Kuno K, Kachi N, Mizukami F, In : *Preparation of Catalysts V* (Poncelet G, Delmon B et al, Eds) Elsevier Science, Amsterdam, 1991, p 229  
c) Mizukami F, Niwa S, Shimizu K, Kawai M, Brevet japonais 01230425 (11/03/1988)  
d) Sano Y, Mizukami F, Myazaki M, Watanabe M, Suga K, Kachi N, Okada A, Masuda G, Brevet japonais 06315633(15/11/1994)  
e) Dombek BD, USP 4590216 (20/05/1986)  
f) Matsuo T, Okura H, Kubota T, Brevet japonais 0413798 (17/01/1992)
- 3 a) Matsumoto Y, Iwata M, Nishigaki Y, Wake K, Brevet japonais 8029514 (1/03/1980)  
b) Stewart KR, USP 4853459 (1/08/1989)  
c) Yamamoto K, Tsuchida E, Nishide H, Yoshida S, Park YS, *J Electrochem Soc* (1992) 139, 2401  
d) Maruyama I, Fukuda H, Brevet japonais 0641231 (8/02/1994)  
e) Ford TM, McLain SJ, USP 5208297 (4/05/1993)  
f) Iwamiya S, Ishikawa M, Brevet japonais 7865400 (24/11/1976)  
g) Baker HR, O'Rear JG, USP 3267036 (31/12/1963)  
h) Kanzaki Y, Kobayashi H, Masatomi T, Murakami I, EP 613941 (7/09/1993)
- 4 Biltz W, *Liebigs Ann* (1904) 331, 334
- 5 Stites JC, McCarthy CN, Quill LL, *J Am Chem Soc* (1948) 70, 3142
- 6 a) Richardson MF, Wagner WF, Sands DE, *Inorg Chem* (1968) 7, 2495

- b) idem, *J Inorg Nucl Chem* (1969) 31, 1417  
 c) Pope GW, Steinbach JF, Wagner WF, *ibid* (1961) 20, 304  
 d) Berg EW, Acosta JJC, *Anal Chim Acta* (1968) 40, 101
- 7 a) Moeller T, Ulrich WF, *J Inorg Nucl Chem* (1956) 2, 164  
 b) Purushotam D, Ramachandra Rao V, Raghava Rao BSV, *Anal Chim Acta* (1965) 33, 182  
 c) Pinnavaia TC, Fay C, *Inorg Synth* (1970) 12, 77  
 d) Mendelsohn M, Arnett EM, Freiser H, *J Phys Chem* (1960) 64, 660
- 8 a) Dismukes JP, Jones LH, Bailor JC, *J Phys Chem* (1961) 65, 792  
 b) Abdel Kerim FM, Aly HF, El-Agramy A, *Proc Indian Acad Sci* (1977) 85A, 559  
 c) Domrachev GA, Ippolitova VP, *Russian J Inorg Chem (Engl Transl)* (1967) 12, 235 (traduit de *Zh Neorg Kh* (1967) 12, 459)  
 d) Tandon SP, Govil RC, *J Chem Phys* (1972) 57, 4097
- 9 Ciampolini M, Mani F, Nardi N, *J Chem Soc Dalton Trans* (1977) 1325
- 10 a) Selbin J, Ahmad N, Bhacca N, *Inorg Chem* (1971) 10, 1383  
 b) Sacconi L, Ercoli R, *Gazz Chim Ital* (1949) 79, 731  
 c) Job A, Goisset P, *C R Acad Sci Paris* (1913) 50, 157
- 11 a) Burgett CA, Fritz JS, *Talanta* (1973) 20, 363  
 b) Spitsyn VI, Martynenko LI, Pechurova NI, Snezhko NI, Muraveva IA, Anufrieva I, *Izv Akad Nauk SSSR Ser Khim* (1982) 4, 772  
 c) Butter E, *Wiss Z Karl-Marx Univ Leipzig Math-Naturwiss Reihe* (1972) 21, 3
- 12 a) Cotton FA, Wilkinson G, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed, Wiley, New York, 1988, p 975  
 b) Moeller T, In: *Comprehensive Inorganic Chemistry*, JC Bailar et al Eds, Pergamon, Oxford, 1973, p 15, 97  
 c) Baes CF, Mesmer RE, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, 1976, p 141
- 13 a) Adamson EMG, Dainton FS, Glenworth P, *Trans Faraday Soc* (1965) 61, 689  
 b) Blaustein BD, Gryder JW, *J Am Chem Soc* (1957) 79, 540  
 c) Glass RW, Martin TW, *ibid* (1970) 92, 5084  
 d) Briois V, thèse de doctorat, université Paris-6-Pierre-et-Marie-Curie, 27/09/1991
- 14 a) Shorter J, *J Chem Soc* (1950) 3425  
 b) Shorter J, *ibid* (1962) 833, 1869  
 c) Hargraves C, Sutcliffe JL, *Trans Faraday Soc* (1955) 51, 1105
- 15 a) Grover VK, Gupta YK, *J Inorg Nucl Chem* (1969) 31, 1403  
 b) Tischler F, Morow JI, *Inorg Chem* (1983) 22, 2286
- 16 a) Muhammad SS, Rao KV, *Bull Chem Soc Jpn* (1963) 36, 943, 949  
 b) Young LB, Trahanovski WS, *J Am Chem Soc* (1969) 91, 5060, 5068  
 c) Duke FR, Forist AA, *ibid* (1949) 71, 2790  
 d) Boivin G, Zador M, *Can J Chem* (1970) 48, 3053
- 17 a) Titze H, *Acta Chem Scand A* (1974) 28, 1079 (Fiche J C P D S 29 - 1601)  
 b) Titze H, *Acta Chem Scand* (1969) 23, 399 (Fiche J C P D S 21 - 1551)
- 18 Cunningham JA, Sands DE, Wagner WF, *Inorg Chem* (1967) 6, 499 (Fiche J C P D S 30 - 1997)
- 19 a) Ilinskii AL, Aslanov LA, Ivanov VI, Khalilov AD, Petrukhin OM, *J Struct Chem (Engl Transl)* (1969) 10, 263 (traduit de *Zh Strukt Kh* (1969) 10, 285) (Fiche J C P D S 30 - 1726)  
 b) Aslanov LA, Korytnyi EF, Porai-Koshits MA, Byrke AI, *J Struct Chem (Engl Transl)* (1968) 9, 272 (traduit de *Zh Strukt Khim* (1968) 9, 331)
- 20 Steffen WL, Fay RC, *Inorg Chem* (1978) 17, 779
- 21 Allard B, *J Inorg Nucl Chem* (1976) 38, 2109
- 22 a) Yoshimura T, Miyake C, Imoto S, *Bull Chem Soc Jpn* (1973) 46, 2096  
 b) Fay RC, Pinnavaia TJ, *Inorg Chem* (1968) 7, 508
- 23 Williams DE, LCR-2, A Fortran Lattice Constant Refinement Program, *USAEC Reports*, IS - 1052, 1964
- 24 a) Liss IB, Boss WG, *J Inorg Nucl Chem* (1977) 39, 443  
 b) Liang CY, Schimitschek EJ, Trias JA, *ibid* (1970) 32, 811  
 c) Misumi S, Iwasaki N, *Bull Chem Soc Jpn* (1967) 40, 550
- 25 a) Karraker DG, *Inorg Nucl Chem* (1969) 31, 2815  
 b) Grigorev AI, Maksimov VN, *Russ J Inorg Chem (Engl Transl)* (1964) 9, 580 (traduit de *Zh Neorg Khim* (1964) 9, 1060)
- 26 a) Morris DE, Hobart DE, *J Raman Spectrosc* (1988) 19, 231  
 b) Bezdenezhnykh GV, Krilov EN, Sharov VA, *Russ J Inorg Chem (Engl Transl)* (1971) 16, 1563 (traduit de *Zh Neorg Kh* (1971) 16, 2943)  
 c) Adams DA, *Metal - Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold, London, 1967, p 259
- 27 Thornton DA, *Coord Chem Rev* (1990) 104, 173
- 28 Mehrotra RC, Bohra R, Gaur DP, *Metal  $\beta$ -Diketonates and Allied Derivatives*, Academic, London, 1978
- 29 Ferraro JR, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum, New York 1971, p 67, 70
- 30 a) Yatsimirskii KB, Davidenko NK, *Coord Chem Rev* (1979) 27, 223  
 b) Binet C, Badri A, Lavalley JC, *J Phys Chem* (1994) 98, 6392  
 c) Marks TJ, *Prog Inorg Chem* (1978) 24, 51
- 31 a) Okada K, Kaizu Y, Kobayashi H, Tanaka K, Marumo F, *Mol Phys* (1985) 54, 1293  
 b) Jorgensen CK, Brinen JS, *ibid* (1963) 6, 629  
 c) Ryan JL, Jorgensen CK, *J Phys Chem* (1966) 70, 2845
- 32 a) Barnum DW, *J Inorg Nucl Chem* (1961) 21, 221  
 b) Barnum DW, *ibid* (1961) 22, 183
- 33 Nakanishi H, Morita H, Nagakura S, *Bull Chem Soc Jpn* (1977) 50, 2255
- 34 Forsberg JH, In: *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Sc, Y, La - Lu Rare Earth Elements - Coordination Compounds* (Moeller T, Schleitzer-Rust E, Eds), System No 39, Part D3, Springer-Verlag, Berlin, 1981, p 76, 80, 87
- 35 Delgass WN, Haller GL, Kellerman R, Lunsford JH, *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, New York, 1979, p 103
- 36 Nakamoto K, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>e</sup> ed, Wiley, New York, 1986, p 227, 259